

## Tetrabenzoyl-glucodesose.

1 g feingepulverte Glucodesose wurde in 2.9 g wasserfreiem Pyridin (6 Mol.) aufgeschlämmt und unter Eiskühlung in mehreren Anteilen 4.3 g (5 Mol.) Benzoylchlorid und einige ccm Chloroform hinzugefügt. Beim ständigen Schütteln trat bald völlige Lösung ein. Sie wurde nach 24 Stdn. mit Wasser und Äther aufgenommen, der Ätherteil nacheinander mit stark verd. Schwefelsäure, Bicarbonat und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen verdampft. Der bleibende Sirup erstarrte nach mehrfachem Verreiben mit Petroläther. Beim Krystallisieren aus Alkohol wurden glänzende, rechtwinklige Tafeln oder fächerförmig geordnete, breite, kurze Prismen erhalten. Ausbeute nur 1.5 g oder 50% der Theorie.

0.1132 g Subst. (3-mal aus Alkohol-Petroläther krystallisiert, bei 55° und 0.5 mm über  $P_2O_5$  konst. getr.): 0.2909 g  $CO_2$ , 0.0514 g  $H_2O$ .

$C_{31}H_{28}O_9$  (580.39). Ber. C 70.32, H 4.86.

Gef. » 70.10, » 5.08.

Trotz der guten Übereinstimmung der Zahlen mit der Theorie erwies sich die Substanz als nicht einheitlich. Darauf deutete schon die unscharfe Schmelztemperatur, die sich von 136—145° hinzog. Das Präparat scheint ein Gemisch von Isomeren zu sein. Es wird weiter untersucht.

**22. Riko Majima: Über den Hauptbestandteil des Japan-Lacks, VIII. Mitteilung<sup>1)</sup>; Stellung der Doppelbindungen in der Seitenkette des Urushiols und Beweisführung, daß das Urushiol eine Mischung ist.**

(Eingegangen am 14. November 1921.)

Obwohl durch meine bisherigen Untersuchungen die Konstitution des durch Reduktion von Urushiol gewinnbaren Hydro-urushiols ganz sicher festgestellt worden war<sup>2)</sup>, ist die Stellung der Doppelbindungen in der Seitenkette des Urushiols selbst noch unaufgeklärt. Sie bildet die letzte und gleichzeitig sehr wichtige Frage bei der Untersuchung des Japanlacks. Sie ist natürlich auch schon früher nicht unbeachtet geblieben; so oxydierte ich z. B. bereits im Jahre 1909 unter Prof. Harries an der Kieler Universität Urushiol-dimethyläther mit Ozon<sup>3)</sup> und erhielt als Zersetzungsprodukte des Ozonids verschiedene, in der Tabelle auf S. 176 angeführte Verbindungen.

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen, B. 40, 4392 [1907]; 42, 1419, 3664 [1909]; 45, 2727 [1912]; 46, 4080 [1913]; 48, 1593, 1606 [1915]; 53, 1907 [1920].

<sup>2)</sup> B. 48, 1596, 1606 [1915].

<sup>3)</sup> B. 42, 3664 [1909].

Dabei krystallisierten aber nicht nur die wahrscheinlich einen aromatischen Kern besitzenden Substanzen nicht, sondern es war auch die Menge der der aliphatischen Reihe angehörenden Körper gering. Deshalb war es damals unmöglich, aus diesen Versuchen ein sicheres, klares Urteil über die Konstitution der Seitenkette zu gewinnen.

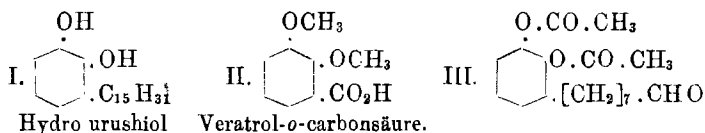
Seit 1912 sind aus diesem Grunde im hiesigen Laboratorium unter Mithilfe vieler Mitarbeiter die Experimente in dieser Richtung wieder aufgenommen worden. Zuerst oxydierte ich mit Hrn. Tahara das Diacetyl-urushiol mit Ozon in der Erwartung, daß das aromatische Zersetzungsprodukt dabei wohl leichter krystallisierbar sein würde. Wenn auch diese Voraussetzung nicht zutraf, so konnten wir doch bei diesen Versuchen eine sehr wichtige Tatsache feststellen: Diacetyl-urushiol wurde in Chloroform-Lösung ozonisiert und durch diese Lösung ohne vorherige Isolierung und Reinigung des Ozonids sofort Wasserdampf durchgeleitet. Dabei ermittelten wir die Existenz des Diacetyl-hydrourushiois unter den Zersetzungsprodukten des rohen Ozonids. Die merkwürdige Tatsache, daß sich als eins der Zersetzungsprodukte des Ozonids ein reduziertes Produkt des Ausgangsmaterials ergab, ist nicht anders erklärlich, als daß das Urushiol keine einheitliche Substanz darstellt, sondern daß in ihm schon von Natur aus Hydro-urushiol enthalten ist. Die anderen Zersetzungsprodukte waren fast dieselben wie die bei der Spaltung des Urushiol-dimethyläther-Ozonids beobachteten.

Dann stellte ich mit Hrn. Takayama den Monoacetyl-urushiol-monomethyläther dar<sup>1)</sup> und oxydierte ihn ebenfalls mit Ozon, in der Hoffnung, daß sich die hier gebildete aromatische Substanz vielleicht leichter reinigen lassen würde als in den vorher erwähnten Fällen. Diese Erwartung erfüllte sich glücklicherweise. Zuerst wurde ein Zersetzungsprodukt mit aromatischem Kern, die  $\omega$ -[Oxy-2-methoxy-3-phenyl]-*n*-caprylsäure,  $(\text{HO})^3(\text{CH}_2\text{O})^3\text{C}_6\text{H}_5\cdot[\text{CH}_2]_7\cdot\text{CO}_2\text{H}^1$  in krystallisiertem Zustand isoliert. Da, wie oben bemerkt, dem Urushiol Hydro-urushiol beige-mischt und bei partieller Methylierung des Urushiois sowohl die Bildung von etwas Dimethyläther als auch das Zurückbleiben von etwas unverändertem Urushiol unvermeidlich ist, wiederholten wir bei der Darstellung des Hydrourushiol-monomethyläthers die fraktionierte Destillation im hohen Vakuum besonders vorsichtig. Aus einer für geeignet gehaltenen Fraktion wurde das Monoacetylderivat dargestellt und sein Ozonid vor der Zersetzung durch Lösen in etwas Äther und Fällen mit Petroläther gereinigt. Sicherlich verhalf uns

<sup>1)</sup> B. 53, 1910 [1920].

diese vorsichtige Handhabung zu einem so guten Erfolge. Die anderen Zersetzungsprodukte sind fast dieselben wie bei den Ozoniden des Dimethyl- und Diacetyl-urushiols. Der einzige, aber recht merkwürdige Unterschied besteht darin, daß der sonst stets aufgefundene Acetaldehyd hier fehlte. Dies rührt, wie sich später bestätigte, ebenfalls von der relativen Reinheit des Ausgangsmaterials her. In dem in Petroläther löslichen Teil des Ozonids fanden wir Monoacetylhydrourushiol-monomethyläther; die Präexistenz von Hydrourushiol in Urushiol bestätigte sich mithin von neuem.

Darauf versuchte ich zusammen mit Hrn. Watanabe die Oxydation des Urushiol-dimethyläthers mit Kaliumpermanganat; die dabei erhaltenen Oxydationsprodukte sind ebenfalls in der Tabelle auf S. 176 angegeben. Auch hier fanden wir wieder Hydrourushiol-dimethyläther unter den nicht flüchtigen neutralen Substanzen; aber in diesem Fall besteht die wichtigste Tatsache darin, daß wir hier Veratrol-*o*-carbonsäure (II.) isolieren konnten und damit die schon festgestellte Konstitution des Hydro-urushiols (I.) durch dessen lange gesuchtes, direktes, einfaches Oxydationsprodukt aus der aromatischen Reihe zum ersten Male völlig einwandfrei stützen konnten.



Es ist ferner bemerkenswert, daß wir bei dieser Oxydation unter den verschiedenen Produkten auch Ameisensäure auffanden. Diese Säure ist inzwischen auch bei der Ozon-Oxydation des Laccol-dimethyläthers<sup>1)</sup>, eines Hauptbestandteils des Indochina-Lacks, gefunden worden. Deshalb stellte es sich als nötig heraus, die Bildung der bisher im Falle des Urushiols gänzlich vernachlässigten Ameisensäure weiter zu untersuchen. Bei der Wiederholung der Ozon-Oxydation von Urushiol-dimethyläther konnten wir Ameisensäure unter den Zersetzungsprodukten des Ozonids bestätigen. Es wurde aber daneben auch wieder Acetaldehyd, der bei gut fraktioniertem Urushiol-monomethyläther, wie schon erwähnt, nicht beobachtet worden war, aufgefunden. Um diesen Widerspruch aufzuklären, habe ich eine große Menge Urushiol-dimethyläther dargestellt, unter stark vermindertem Druck sorgfältig fraktioniert und die höhere Fraktion mit Ozon oxydiert. Dabei konnten wir statt Acetaldehyd eine geringe Menge Formaldehyd und ganz wenig Kohlensäure neben Ameisensäure nachweisen.

<sup>1)</sup> Siehe die folgende IX. Mitteilung, S. 191.

Es wurde also sicher festgestellt, daß wenigstens vom Hauptteil des Urushiols als Zersetzungsprodukt kein Acetaldehyd, sondern Ameisensäure und Formaldehyd sich isolieren lassen. Die vor langer Zeit geäußerte Vermutung, daß die Bildung von Acetaldehyd von der Zersetzung des zuerst gebildeten Malonsäurehalbalddehyds herrühren könnte<sup>1)</sup>, hat damit wenigstens für den Hauptteil des Urushiols ihre Berechtigung verloren.

Um die ungesättigte Natur des Urushiols zu erforschen, führte ich noch einige andere Versuche außer der Oxydation aus. Dazu untersuchte ich zusammen mit Hrn. Okazaki das Verhalten des Urushiol-dimethyläthers gegen Brom, wobei wir fanden, daß sich ca. 4 Atome Brom leicht addieren lassen, daneben aber ein kleiner Teil im Benzolkern substituierend zu wirken scheint. Andererseits bestätigten wir durch eigene Versuche die bekannte Tatsache, daß, während die Stearolsäure die ersten beiden Atome Brom leicht addiert, die zwei letzten nur ungemein schwer einwirken. Danach scheint uns die Gegenwart einer Acetylen-Bindung in der Seitenkette des Urushiols ausgeschlossen.

Zum Schluß möchte ich noch eine Beimengung des Urushiols erwähnen: Bei der häufig wiederholten Fraktionierung einer großen Menge von Urushiol-methyläther wurde stets im Vorlauf das Vorkommen geringer Mengen eines charakteristisch riechenden Öls beobachtet. Dieses Öl wurde bei der Untersuchung als ein Kohlenwasserstoff von der Molekularformel  $C_{15}H_{28}$  oder  $C_{15}H_{26}$  erkannt und ihm der Name »Urusen« gegeben.

Der Übersicht halber stelle ich auf S. 176 die verschiedenen Oxydationsprodukte tabellarisch zusammen.

Aus diesen Ergebnissen ziehen wir folgende Schlußfolgerungen:

a) Im Urushiol, dem Hauptbestandteil des Japanlacks, ist Hydrourushiol,  $(HO)_2C_6H_3.[CH_2]_{14}.CH_3$  (A), bis zu ca. 10% enthalten.

b) Neben dieser Verbindung kommen im Urushiol wahrscheinlich noch die folgenden beiden Verbindungen vor:  $(HO)_2C_6H_3.[CH_2]_7.CH:CH.[CH_2]_5.CH_3$  (B), die bei der Oxydation die Bildung von Heptanal und der Säure  $(HO)_2C_6H_3.[CH_2]_7.CO_2H$  oder ihren Verwandten verursacht, und  $(HO)_2C_6H_3.[CH_2]_7.CH:CH.[CH_2]_4.CH:CH_2$  (C), die bei der Oxydation die Bildung von Ameisensäure und derselben aromatischen Substanzen wie bei (B) bewirkt.

c) Obwohl im Urushiol außer (C) noch die beiden gesättigteren Verbindungen (A) und (B) existieren, scheint es, nach den Resultaten der Analyse der aus dem Dimethyläther dargestellten Bromide und Ozonide, sowie auch nach der bei der Reduktion absorbierten Wasserstoffmenge doch fast, als ob

<sup>1)</sup> B. 42, 36 [1909].

Tabelle über die wichtigsten Resultate aus dieser Mitteilung.

Untersuchungs- material	Oxydations- methode und Experimentator	Oxydationsprodukte				Nicht-oxydierte Substanz
		Flüchtig (mit Wasserdampf)		Nicht-flüchtig (mit Wasserdampf)		
		Neutrale Substanzen	Säuren	Neutrale Substanzen	Säuren	
(1) Urushiol- dimethyläther, (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . C <sub>15</sub> H <sub>27</sub>	Gespalten als Ozonid [Majima, B. 42, 3664 [1909]]	Acetaldehyd, CH <sub>3</sub> .CHO Heptanal, CH <sub>3</sub> . [CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> . CHO	CO <sub>2</sub> Heptansäure, CH <sub>3</sub> . [CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> . CO <sub>2</sub> H	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . [CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> .CHO (?)	Oxalsäure Azelaensäure, CO <sub>2</sub> H. [CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> . CO <sub>2</sub> H	
(2) Diacetyl- urushiol, (CH <sub>3</sub> .CO.O) <sub>2</sub> . C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .C <sub>15</sub> H <sub>27</sub>	Gespalten als Ozonid [Tahara, diese Mitt. S. 177]	Acetaldehyd Heptanal	Heptansäure	(CH <sub>3</sub> .CO.O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . [CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> .CHO (?)	Azelaensäure	Diacetyl-hydro- urushiol, (CH <sub>3</sub> .CO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . C <sub>15</sub> H <sub>27</sub>
(3) Monoacetyl- urushiol-mono- methyläther, (CH <sub>3</sub> .CO.) (CH <sub>3</sub> O). C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> .C <sub>15</sub> H <sub>27</sub>	Gespalten als Ozonid [Takayama, diese Mitt. S. 181]	Heptanal	Heptansäure	(CH <sub>3</sub> .CO.O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . [CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> .CHO (?)	(HO) > C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . (CH <sub>3</sub> O) > C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . [CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> . CO <sub>2</sub> H	Monoacetyl-hydro- urushiol-mono- methyläther (CH <sub>3</sub> .CO.O) > C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . (CH <sub>3</sub> O) > C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . C <sub>15</sub> H <sub>27</sub>
(4) Urushiol- dimethyläther	Mit Kalium- permanganat [Watanabe, diese Mitt. S. 185]	Heptanal	Ameisensäure und niedere Fettsäuren		Oxalsäure, Adipin- säure, Korksäure, Veratrol-o-carbon- säure, (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . [CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> .CO <sub>2</sub> H (?)	Hydro-urushiol- dimethyläther, (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> . C <sub>15</sub> H <sub>27</sub>
(5) desgl.	Gesp. als Ozonid [Watanabe, diese Mitt. S. 187]	Acetaldehyd Heptanal	Ameisensäure			
(6) desgl.	Gesp. als Ozonid [Watanabe, diese Mitt. S. 188]	Formaldehyd Heptanal	CO <sub>2</sub> Ameisensäure			

(?) bezeichnet solche Substanzen, die zwar analysiert, aber nicht kristallinisch erhalten wurden.  
bezeichnet die wichtigste Substanz, die bei dem betr. Versuch gefunden wurde.

es in seinem Molekül zwei Doppelbindungen besitze. Daher muß darin entweder außer (A), (B) und (C) noch eine andere ungesättigtere Verbindung (D) mit einer weiteren Doppelbindung zwischen zwei solchen in (C) existieren, oder es kann außer (A) und (B) nur diese (D) vorhanden sein.

d) Das Urushiol ist also ein Gemisch von Verbindungen, die voneinander nur durch die Zahl und Stellung der in einer langen, normalen Kohlenstoffkette vorhandenen Doppelbindungen unterschieden sind. In dieser Beziehung sieht man eine unverkennbare Ähnlichkeit zwischen dem Urushiol und den trocknenden Ölen. Es ist also sehr schwer bzw. fast unmöglich, mit Hilfe der gegenwärtig zur Verfügung stehenden chemischen Methoden solch ein Gemisch wie Urushiol quantitativ in seine Komponenten zu zerlegen. Da aber durch Reduktion alle ungesättigten Komponenten in dasselbe Hydro-urushiol übergeführt werden, ist es nicht unangebracht, der Bequemlichkeit halber den Namen »Urushiol« für die ursprüngliche Mischung beizubehalten und als seine durchschnittliche Molekularformel  $C_{21}H_{32}O_2$  oder  $(HO)_2C_6H_3 \cdot C_{15}H_{27}$  zu belassen.

e) Die Entdeckung der Veratrol-*o*-carbonsäure unter den Oxydationsprodukten des Urushiol-dimethyläthers mit Kaliumpermanganat ist sehr wichtig und stützt in unzweideutiger Weise die nach anderen Methoden festgestellte Konstitution des Urushiols.

## Beschreibung der Versuche.

### I. Die Oxydation von Diacetyl-urushiol mit Ozon.

(Bearbeitet von Yoshihide Tahara.)

#### Diacetyl-urushiol.

Zur Darstellung dieser Substanz acetylierten wir zuerst das durch Destillation im Vakuum gereinigte Urushiol. Aber diese Methode der Reinigung ist sehr schwierig und läßt sich nur mit erheblichem Verlust ausführen. Es wurde dann seinerzeit bereits versucht, das rohe Urushiol zuerst zu acetylieren und hiernach das Produkt zu destillieren, aber die Operation schien damals nicht ohne Zersetzung ausführbar zu sein. Erst später wurde zusammen mit Watanabe gefunden, daß das acetylierte rohe Urushiol unter 0.3 mm Druck bei 212–220° ohne Veränderung destillierbar ist. So bekam man 26 g Diacetyl-urushiol aus 71 g Rohprodukt. Es zeigte keine Färbung mit Eisenchlorid und lieferte bei der katalytischen Reduktion Diacetyl-hydrourushiol vom Schmp. 51.5–52°. Auf diese Weise kann man jetzt die Substanz erheblich leichter gewinnen.

#### Diacetyl-urushiol-Ozonid.

12.5 g Diacetyl-urushiol wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und unter guter Eiskühlung Sauerstoff mit 5% Ozon-Gehalt hindurch-

geleitet. Ein Teil der Lösung wurde dann abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum verjagt. Der sirupöse Rückstand wurde in einer möglichst kleinen Menge Äther gelöst und mit Petroläther (Sdp. unter 60°) versetzt, wobei er sich wieder größtenteils als Sirup ausschied. Das durch dreimalige Wiederholung dieses Verfahrens gereinigte Ozonid wurde 2 Tage über konz. Schwefelsäure im Vakuum gehalten und dann analysiert.

0.1283 g Sbst.: 0.4208 g CO<sub>2</sub>, 0.1959 g H<sub>2</sub>O.

Monozonid, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 66.51, H 8.53.

Diozonid, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>. » » 60.24, » 7.70.

Triozonid, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>. » » 55.95, » 6.27.

Gef. » 58.58, » 7.30.

Zur Zersetzung des Ozonids wurde der Wasserdampf direkt durch die Chloroform-Lösung hindurchgeleitet. Durch Wiederholung dieser Methode wurde das aus im ganzen 70 g Diacetyl-urushiol hergestellte Ozonid zersetzt.

Der mit Wasserdampf destillierbare Teil: Das aus Chloroform und wäßriger Lösung bestehende Destillat riecht stark nach Önanthol. Da aber nach dem Ausschütteln mit Äther die wäßrige Lösung noch Aldehyd-Reaktionen zeigte, setzten wir eine salzsaure Lösung von *p*-Nitrophenyl-hydrazin hinzu, worauf sich ca. 6 g eines gelben krystallinischen Niederschlages ausschieden. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol und Ligroin stieg des Schmelzpunkt des Produktes allmählich auf 125—126°. Durch Analyse und Mischprobe erwies es sich als noch etwas unreines Acetaldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrazon (Schmp. 128°).

0.1151 g Sbst.: 24.15 ccm N (19°, 762 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 23.48. Gef. N 24.08.

Der ätherische Auszug wurde mit der abgetrennten Chloroform-Lösung vereinigt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zurückgebliebene, stark nach Önanthol riechende Öl wurde erst unter gewöhnlichem Druck erwärmt, um die Reste des Lösungsmittels zu entfernen, und dann unter 20 mm Druck destilliert, wobei die folgenden beiden Fraktionen getrennt aufgesammelt wurden:

unterhalb 70° . . . . . 2.4 g

70—125° . . . . . 3.5 »

Die niedriger siedende Fraktion gab reichliche Mengen eines bei 106° schmelzenden Semicarbazons, das sich als Önanthol-(Heptanal-)Derivat identifizieren ließ.

Dieser Teil besteht also hauptsächlich aus Önanthol. Die höher siedende Fraktion dagegen war größtenteils eine Säure, die unter gewöhnlichem Druck zwischen 190—220° überging. Wir behandelten

dieses Destillat erst mit Thionylchlorid und dann das so gebildete Säurechlorid mit Anilin, wobei sich ein nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 62° schmelzendes Säure-anilid bildete. Das besonders dargestellte Anilid der *n*-Heptansäure hat denselben Schmelzpunkt und zeigte bei der Mischprobe mit unserer Substanz keine Schmp.-Erniedrigung. Die zweite Fraktion scheint mithin zum größten Teil aus *n*-Heptansäure (Önanthsäure) zu bestehen.

Der nicht mit Wasserdampf destillierbare Teil: Bei der Zersetzung des Diacetyl-urushiol-Ozonids durch Einleiten von Wasserdampf blieb in dem Kolben eine stark auf Aldehyd reagierende wäßrige Lösung und ein dieselbe Reaktion zeigendes Öl zurück. Bei wiederholtem Ausäthern gingen das Öl und die gelöste Substanz in den Äther über, und die wäßrige Lösung gab beim Abdampfen nur eine Spur harziger Substanz. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumbicarbonat-Lösung geschüttelt, um die in letzterer lösliche Säure vom dem neutralen Körper zu trennen.

1. Der in Äther gelöst bleibende Teil: Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb eine große Menge Öl. Da dieses starke Aldehyd-Reaktionen zeigte, wurden 5 g davon nach der gewöhnlichen Methode mit einer konz. wäßrigen Lösung von Semicarbazid-Hydrochlorid und einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat versetzt, um das Semicarbazon darzustellen. Nach einigen Tagen schieden sich dann auch Krystalle aus, die aber wider Erwarten keinen Stickstoff enthielten. Dieselben Krystalle konnte man einfacher auch durch einige Tage langes Stehenlassen der bis zur geringen Trübung mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung des Öls erhalten. Ausbeute etwa 2 g. Umkrystallisiert aus Alkohol, bildete die Substanz farblose, flache Prismen vom Schmp. 51°.

0.1092 g Sbst.: 0.2954 g CO<sub>2</sub>, 0.0968 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 73.78, H 9.94.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Äther (ebullioskopisch):

0.4506 g Sbst.:	Vol. der Lösung	Sdp.-Erhöhung	Mol.-Gew. gef.
	5.00 ccm	0.658°	413
	5.65 "	0.620°	389
	6.10 "	0.570°	391

Aus diesen Resultaten läßt sich für die Substanz eine Molekularformel C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> berechnen, deren prozentuale Zusammensetzung auch gut mit dem Experiment übereinstimmt:

C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.80, H 9.81. Mol.-Gew. 390.



Nach reiflicher Überlegung kam uns der Gedanke, daß diese Substanz Diacetyl-hydrourushiol sein könnte. Diese zunächst höchst überraschende Vermutung ließ sich dann durch Reaktionen, Krystallform und Mischprobe unzweideutig bestätigen.

Die verdünnte alkoholische Mutterlauge, aus der sich das Diacetyl-hydrourushiol ausgeschieden hatte, wurde über konz. Schwefelsäure getrocknet. Es blieb ein leicht gelblich gefärbtes Öl zurück, das starke Aldehyd-Reaktionen zeigte und sich in alkoholischer Lösung mit Alkali schwarz, aber mit Eisenchlorid nicht färbte, was auf die Gegenwart von diacetylierten Brenzcatechin-Derivaten schließen ließ.

Da verschiedene Versuche, daraus direkt Krystalle zu erhalten, scheiterten, wurde die ganze, noch zur Verfügung stehende Menge (ca. 37 g) im 1-mm-Vakuum destilliert, wobei wir als Hauptdestillat ca. 15 g eines zwischen 205—207° siedenden, schwach gefärbten Öles erhielten. Letzteres zeigte ganz die gleichen Reaktionen wie vor der Destillation, ausgenommen eine sehr schwache Färbung mit Eisenchlorid.

0.1422 g Sbst.: 0.3508 g CO<sub>2</sub>, 0.1009 g H<sub>2</sub>O — 0.1750 g Sbst.: 0.4324 g CO<sub>2</sub>, 0.1236 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 67.28, 67.39, H 7.95, 7.92.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Äther (ebullioskopisch):

0.4673 g Sbst.:	Vol. der Lösung	Sdp.-Erhöhung	Mol.-Gew. gef.
	5.57 ccm	0.740°	366
	6.80 „	0.605°	343
	10.15 „	0.380°	342

Die Acetyl-Bestimmung nach Wenzel ergab 23.8%. Diese Resultate lassen für die Substanz die Formeln C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> und C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> als möglich zu.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 67.50, H 7.56, Mol.-Gew. 320, CH<sub>3</sub>.CO 26.8.

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>. „ „ 68.22, „ 7.84, „ 334, „ 24.8.

Aus verschiedenen Gründen halten wir erstere für die wahrscheinlichere. Dann muß die Substanz die Konstitution III. des ω-[2.3-Bis-(acetyl-oxy)-phenyl]-n-caprylaldehyds besitzen. Bei der Oxydation dieser Verbindung in Aceton-Lösung mit Kaliumpermanganat bis zum Verschwinden der Aldehyd-Reaktion erhielten wir eine Säure, die verschiedene Farbenreaktionen des Urushiols zeigte, aber leider nicht krystallisierte. Die so gewonnene Säure wurde dann weiter mit so viel Kaliumpermanganat, wie zur Zerstörung des aromatischen Kerns nötig war, oxydiert, woraufhin wir eine reichliche Menge Azelainsäure unter den Oxydationsprodukten fanden. Diese Tatsache stimmt ebenfalls mit der Existenz von acht Kohlenstoffatomen in der Seitenkette überein.

2. Der in Natriumbicarbonat-Lösung lösliche Teil: Beim Ansäuern mit Salzsäure schied die Bicarbonat-Lösung ein braun gefärbtes, aldehydisch reagierendes, dickes Öl aus, das sich nach seinem Verhalten gegen Eisenchlorid und Alkali als zur acetylierten Brenzcatechin-Gruppe gehörend erwies. Da sich trotz verschiedener Versuche daraus aber keine Krystalle bildeten, entacetylierten und oxydierten wir die Substanz mit Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung, wobei aus 3 g des Öls 1.5 g Krystalle resultierten. Das Oxydationsprodukt wurde aus Ligroin umkrystallisiert, dann über das Bariumsalz gereinigt und darauf nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es schmilzt bei  $105^{\circ}$  und wurde durch Analyse und Mischprobe als Azelainsäure erkannt.

0.1159 g Sbst.: 0.2441 g  $\text{CO}_2$ , 0.0918 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Ber. C 57.37, H 8.58.

Gef. » 57.44, » 8.88.

Man kann nun mit Sicherheit schließen, daß wenigstens der größte Teil der Azelainsäure von der im vorausgehenden Abschnitt erwähnten, dem Aldehyd entsprechenden Säure gebildet wird.

## II. Die Oxydation von Methyl-acetyl-urushiol mit Ozon.

(Bearbeitet von Gitaro Takayama.)

Methyl-acetyl-urushiol (Monoacetyl-urushiol-monomethyläther) wurde durch Erhitzen der in unserer VII. Mitteilung beschriebenen Fraktion 1c. von Urushiol-monomethyläther mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Es ist eine etwas bräunlich gefärbte, dicke Flüssigkeit und in Äther, Alkohol, Chloroform und Petroläther leicht löslich.

### Methyl-acetyl-urushiol-Ozonid.

6 g Methyl-acetyl-urushiol wurden in 60 ccm Chloroform gelöst und ozonisiert. Der Prozeß verlief ganz ebenso wie schon beim Diacetyl-urushiol angegeben. Die Analyse des gereinigten und getrockneten Ozonids ergab dem Diozonid nahekommende Werte:

0.1637 g Sbst.: 0.3810 g  $\text{CO}_2$ , 0.1118 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1689 g Sbst.: 0.3906 g  $\text{CO}_2$ , 0.1143 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Monozonid,  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_6$ . Ber. C 68.53, H 8.63.

Diozonid,  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_8$ . » » 61.44, » 7.74.

Triozonid,  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ . » » 55.79, » 7.02.

Gef. » 63.48, 63.06, » 7.64, 7.57.

Die Zersetzung des Ozonids: Im ganzen wurden 40 g der Fraktion 1c ozonisiert, und das Ozonid durch Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther zweimal gereinigt. Durch das so gereinigte Ozonid wurde Wasserdampf geleitet, um es zu zersetzen.

Der mit Wasserdampf destillierbare Teil: Das stark nach Onanthol riechende Destillat wurde mit Äther geschüttelt. Die wäßrige Lösung gab auf Zusatz von in Salzsäure gelöstem *p*-Nitrophenylhydrazin nur sehr wenig Niederschlag. Daher konnten wir in diesem Fall die Gegenwart von Acetaldehyd nicht nachweisen. Die mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wurde eingedampft und der Rückstand erst bis auf 80° erwärmt, wobei noch etwas Äther und Chloroform abdestillierten, dann unter vermindertem Druck (15—18 mm) fraktioniert:

40—70°	18 mm	1.94 g
70—125°	15 "	1.29 "
125—185°	15 "	0.35 "

Die erste Fraktion wurde durch die Bildung des bekannten Semicarbazons als Onanthol bestätigt, die zweite Fraktion bestand dagegen hauptsächlich aus Onanthsäure. Die letzte Fraktion wurde nicht untersucht.

Der mit Wasserdampf nicht destillierbare Teil: Beim Schütteln mit Äther ging alle ölige Substanz dieses Teils darin über, und in der wäßrigen Lösung blieb nur sehr wenig eines nicht näher untersuchten Körpers zurück. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumbicarbonat-Lösung geschüttelt, um die darin lösliche Säure von den neutralen Substanzen zu trennen.

Der in Äther gelöst bleibende Teil: Dieser Teil wog ca. 20 g und bildet ein bräunlich gelbes, etwas fluorescierendes Öl mit Aldehyd-Reaktion; ca. 16 g dieser Substanz wurden im Vakuum destilliert und in folgende drei Fraktionen getrennt, von denen jede Aldehyd-Reaktionen zeigte:

170—190°	0.8 mm	0.4 g
190—210°	0.8 "	6.3 "
210—224°	0.8 "	1.1 •

Die zweite Hauptfraktion wurde analysiert.

0.1604 g Sbst.: 0.4071 g CO<sub>2</sub>, 0.1199 g H<sub>2</sub>O. — 0.1664 g Sbst.: 0.4208 g CO<sub>2</sub>, 0.1235 g H<sub>2</sub>O. — 0.1731 g Sbst.: 0.4394 g CO<sub>2</sub>, 0.1287 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 69.21, 68.95, 69.24, H 8.36, 8.30, 8.32.

Dieses Resultat stimmt ziemlich gut mit den unter der Voraussetzung der Formel  $C_{17}H_{24}O_4 = (CH_2O)(CH_2.CO.O)C_6H_5.[CH_2]_7.CHO$  für einen  $\omega$ -[2-(Acetyl-oxy)-3-methoxy-phenyl]-*n*-caprylaldehyd berechneten Werten C 69.81, H 8.28 überein. Da aber diese Substanz nicht krystallisierte, versuchten wir, sie in die entsprechende Säure zu verwandeln:

4.4 g dieses Aldehyds wurden in 20 ccm Aceton gelöst und nach Zusatz von 1 ccm Eisessig mit 1.6 g Kaliumpermanganat oxydiert.

Nach der üblichen Aufarbeitung isolierten wir daraus als Oxydationsprodukt 2.2 g einer Säure und 1.7 g eines neutralen Körpers. Die Säure wurde in ätherischer Lösung unter Stickstoff mit Natronlauge geschüttelt und angesäuert. Darauf schieden sich 0.7 g einer im nächsten Abschnitt näher zu beschreibenden Säure  $(\text{CH}_3\text{O})(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3.[\text{CH}_2]_7.\text{CO}_2\text{H}$  vom Schmp.  $49-50^\circ$  ab. Die neutrale Substanz schien aus dem unveränderten Ausgangsmaterial zu bestehen, wurde aber nicht weiter verfolgt.

Der in Natriumbicarbonat-Lösung lösliche Teil: Beim Ansäuern und Ausäthern der Natriumbicarbonat-Lösung gingen 5.2 g einer Säure in die ätherische Lösung über. Da sie nicht direkt krystallisierte, verseiften wir sie in einer Stickstoff-Atmosphäre auf die im vorigen Abschnitt beschriebene Weise und esterifizierten das entacetylierte Produkt durch Kochen mit Schwefelsäure enthaltendem Methylalkohol. Der gebildete Methylester wurde in Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von Bleiacetat versetzt und mit Ammoniak neutralisiert, wobei sich einige die Dioxypheyl-Gruppe enthaltende Verunreinigungen als Bleisalz ausschieden. Nach dem Filtrieren wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert und die in Äther übergehende Substanz unter vermindertem Druck fraktioniert, wobei der Hauptteil zwischen  $170-180^\circ$  unter 0.8 mm destillierte. Dieses Destillat wurde durch einstündiges Erwärmen in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit 2-n. Natronlauge verseift, dann angesäuert und ausgeäthert. Beim Eindampfen der getrockneten ätherischen Lösung krystallisierte der Rückstand, der, auf einer Tonplatte getrocknet, ca. 0.7 g wog. Er ist in Wasser unlöslich, aber in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol und Essigester löslich. Aus Petroläther umkrystallisiert, bildete diese Substanz farblose Nadeln mit dem Schmp.  $49-50^\circ$ . In alkoholischer Lösung mit ebenfalls in Alkohol gelöstem Eisenchlorid versetzt, zeigte sie eine grünlichblaue, lange dauernde Färbung, die der Farbenreaktion des Hydrourushiol-monomethyläthers sehr ähnlich ist.

0.1163 g Sbst.: 0.2876 g  $\text{CO}_2$ , 0.0849 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4$ . Ber. C 67.63, H 8.33.

Gef. » 67.44, » 8.15.

0.2359 g Sbst. brauchten in alkoholischer Lösung zum Neutralisieren 17.65 ccm 0.05074-n. Natronlauge. — 0.2477 g Sbst. brauchten in alkoholischer Lösung zum Neutralisieren 18.57 ccm derselben Natronlauge.

Mol.-Gew. Ber. 266.2. Gef. 263.4, 262.9.

Hiermit ist sicher bewiesen, daß die  $\omega$ -[2-Oxy-3-methoxyphenyl]-*n*-caprylsäure,  $(\text{CH}_3\text{O})(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3.[\text{CH}_2]_7.\text{COOH}$ , vorliegt; der im letzten Abschnitt beschriebene Aldehyd muß mithin dieser Säure entsprechen.

# Nachweis von Hydrourushiol-monomethyläther unter den Oxydationsprodukten.

Da bei diesem Versuche das Ozonid vor der Zersetzung durch Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther gereinigt worden war, mußte das von Natur aus im Urushiol präexistierende Hydrourushiol<sup>1)</sup> als Monoacetyl-hydrourushiol-monomethyläther in dem zur Reinigung des Ozonids benutzten Lösungsmittel vorhanden sein. Bei der Reinigung des aus 10 g Methyl-urushiol nach dem Acetylieren dargestellten Ozonids blieben ca. 2.4 g einer dicken, öligen Substanz in dem Petroläther-Äther-Gemisch zurück. Um das mitgerissene Ozonid zu zersetzen, wurde das dicke Öl mit Wasserdampf behandelt und der nicht-flüchtige Rückstand, nach Schütteln mit Natriumbicarbonat-Lösung, in Methylalkohol gelöst und mit Wasser versetzt, bis eine geringe Trübung eintrat. Nach einiger Zeit bildeten sich daraus Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren schließlich bei 45—46° schmolzen und sich bei der Mischprobe tatsächlich als Acetyl-hydrourushiol-monomethyläther identifizieren ließen. Die Ausbeute an dieser Substanz betrug 0.2 g aus 10 g Monomethyl-urushiol. Hierdurch wurde die Präexistenz von Hydro urushiol im Urushiol — eine zuerst von Tahara entdeckte<sup>1)</sup>, sehr wichtige Tatsache — nochmals bestätigt.

Im Folgenden wird die Menge der Zersetzungsprodukte des Ozonids, das aus 10 g Monomethyl-urushiol nach dem Acetylieren dargestellt war, angegeben:

1. Die mit Wasserdampf destillierbare Substanz . . .	0.9 g
2. Die mit Wasserdampf nicht flüchtige Substanz:	
a) neutrale Verbindungen . . . . .	5 »
b) Säure . . . . .	1.3 »
3. Der im wesentlichen nicht ozonisierte, in Petrol-	
äther lösliche Teil:	
a) neutrale Substanz . . . . .	2.0 »
b) Säure . . . . .	0.3 »
Zusammen . . .	9.5 g

Bei mehrmals wiederholten Versuchen fanden wir, daß die zu lange dauernde Behandlung mit hochprozentigem Ozon schädlich ist, daß nämlich dadurch die Säure (2b in obiger Tabelle) zunimmt auf Kosten der neutralen Verbindungen (2a in der Tabelle). Diese Säure bestand größtenteils aus Azelainsäure statt aus der neuen aromatischen Säure, deren Ringsystem mithin unter diesen Umständen zerstört worden war.

<sup>1)</sup> Siehe S. 173 dieser Mitteilung.

### III. Die Oxydation des Urushiol-dimethyläthers mit Kaliumpermanganat.

(Bearbeitet von Watanabe.)

Die Oxydation des Urushiol-dimethyläthers mit Ozon war schon früher von Majima ausgeführt worden<sup>1)</sup>, und die wichtigsten Ergebnisse sind in dieser Abhandlung bereits tabellarisch angegeben<sup>2)</sup>. Wir versuchten nun die Oxydation dieser Substanz mit Kaliumpermanganat. Da Urushiol-dimethyläther in Wasser unlöslich ist, muß man die Substanz für diesen Versuch entweder in Aceton gelöst oder als Emulsion benutzen. Wir zogen das letztere Verfahren vor, und nach verschiedenen Versuchen fanden wir folgende Methode als die beste, um die erforderliche Emulsion zu erhalten:

10 ccm Urushiol-dimethyläther wurden mit 0.182 g Palmitinsäure ( $\frac{1}{1000}$  Mol.), 1.4 ccm 0.5-n. Natronlauge und 700 ccm Wasser 2 Stdn. stark geschüttelt, wobei sich eine wie Milch aussehende, lange Zeit haltbare Emulsion bildete. Dann wurde diese Emulsion zur Oxydation mit 22.8 g Kaliumpermanganat, gelöst in 1000 ccm Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur unter starkem Umrühren tropfenweise versetzt. Das Permanganat entfärbte sich zuerst schnell, allmählich aber wurde die Entfärbung langsamer. Deshalb wurde nach 5-stündigem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur noch auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt, bis völlige Entfärbung eingetreten war, und dann die Lösung filtriert. Der Niederschlag von Mangandioxyd wurde mit warmem Wasser wiederholt gut ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt und einmal mit Äther ausgeschüttelt, und mit diesem Äther extrahierten wir auch das bei 100° getrocknete Mangandioxyd. Beim Verdampfen der wäßrigen Lösung hinterblieben ca. 12 g eines festen Körpers, der sich als ein Gemisch von Salzen der bei der Oxydation gebildeten Säuren erwies. In der ätherischen Lösung waren ca. 2.5 g Öl enthalten. Im ganzen oxydierten wir in dieser Weise 56.6 g Urushiol-dimethyläther und erhielten daraus 77 g Salzgemisch und 15 g Öl.

Die Untersuchung des Öls: Das Öl zeigte die Reaktionen von Alkoholen und Säuren und ergab beim Destillieren unter 20 mm Druck gegen 70° eine stark nach Önanthol riechende Flüssigkeit. Aus den im vorigen Abschnitte mitgeteilten Resultaten schlossen wir, daß in diesem Öl auch Hydrourushiol-dimethyläther enthalten sein müsse. Um dies zu bestätigen, schüttelten wir das in Äther gelöste Öl erst mit einer Natriumbicarbonat-, dann mit einer konz. Natriumbisulfid-Lösung und destillierten das noch im Äther verbliebene

<sup>1)</sup> B. 42, 3664 [1909].    <sup>2)</sup> Siehe S. 176 dieser Mitteilung.

Öl unter 0.2–0.5 mm Druck. Bei starker Abkühlung krystallisierte das Destillat teilweise. Die Krystalle wurden abfiltriert und aus Alkohol umgelöst, wobei sich farblose Nadeln vom Schmp. 36–37° bildeten. Da diese keine Schmelzpunkts-Erniedrigung beim Mischen mit Hydrourushiol-dimethyläther zeigten, ist die Präexistenz des Hydrourushiois im Urushiol auf diesem Wege zum dritten Male bestätigt worden.

Die Trennung der Säuren: 70 g Salzgemisch wurden in einer möglichst geringen Menge Wasser gelöst und allmählich mit 50 g konz. Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, versetzt, woraufhin eine starke Entwicklung von Kohlensäure und gleichzeitige Ausscheidung eines Öls erfolgte.

Das letztere wurde dann mit Äther ausgeschüttelt, wobei in der wäßrigen Lösung Oxalsäure (I.) zurückblieb. Nach dem Abdampfen der ätherischen Lösung wurde durch den Rückstand Wasserdampf geleitet, wobei Ameisensäure und andere flüchtige Fettsäuren (II.) herausdestillierten. Die nichtflüchtigen Substanzen in dem Destillationskolben wurden wieder mit Äther ausgezogen, wobei in der wäßrigen Lösung zurückgebliebene Adipinsäure (III.) gefunden wurde. Die in den Äther übergegangenen, gemischten Säuren wurden nach dem Abdampfen des Lösungsmittels 5-mal mit Wasser ausgekocht und in dem in warmem Wasser löslichen Teil Veratrol-*o*-carbonsäure (IV.), Korksäure (V.) und Adipinsäure gefunden. In dem in warmem Wasser unlöslichen Öl scheinen  $\omega$ -[2.3-Dimethoxy-phenyl]-*n*-caprylsäure (VI.) und deren höhere Homologe vorhanden zu sein.

Im Folgenden wird die von uns benutzte Isolierungs- und Identifizierungsmethode nur für die wichtigen Produkte (IV.) und (VI.) etwas näher beschrieben.

#### Veratrol-*o*-carbonsäure, $(\text{CH}_2\text{O})_7^{*3}\text{C}_6\text{H}_3.\text{CO}_2\text{H}$ (IV.).

Beim Abdampfen der wäßrigen Lösung der nicht flüchtigen Säure auf dem Wasserbade schieden sich Krystalle ab, die zunächst aus Wasser und dann aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol umkrystallisiert wurden. So erhielten wir in einer Ausbeute von ca. 1 g eine bei 121–122° schmelzende Substanz, die durch Analyse und Mischprobe als Veratrol-*o*-carbonsäure identifiziert wurde.

0.1450 g Sbst.: 0.3140 g  $\text{CO}_2$ , 0.0758 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Ber. C 59.31, H 5.49.

Gef. » 59.15, » 5.85.

Beim weiteren Abdampfen der wäßrigen Lösung nach dem Abfiltrieren dieser ersten Ausscheidung schied sich zuerst Korksäure und dann Adipinsäure ab.

$\omega$ -[2,3-Dimethoxy-phenyl]-*n*-caprylsäure,  
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot[\text{CH}_2]_7\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (VL).

Die in Wasser unlösliche, nicht-flüchtige Säure wog ca. 10 g. Sie wurde in 60 ccm absol. Alkohol, der 3.6 g konz. Schwefelsäure enthielt, gelöst und 4 Stdn. gekocht. Der so dargestellte Äthylester wurde dann unter 0.2–0.3 mm destilliert, wobei die Hauptfraktion zwischen 173–193° überging. Beim Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali erhielten wir 4.1 g freie Säure. Der Versuch, aus dieser das Säure-anilid darzustellen, scheiterte zwar, aber die Analyse und Titration ergaben mit der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$  fast übereinstimmende Werte; so brauchten z. B. 1.8200 g Sbst. zur Neutralisation 107 ccm 0.0599-*n*.Kalilauge, während sich 108.5 ccm berechnen.

IV. Nachweis von Ameisensäure in den Oxydations-  
 produkten des Urushiol-dimethyläthers.

(Bearbeitet von Watanabe.)

Da ich, wie in der nächsten Mitteilung beschrieben wird<sup>1)</sup>, zusammen mit Kudo unter den Zersetzungsprodukten von Laccol-Ozonid, dem Ozonid des Hauptbestandteils des Indochina-Lacks, eine große Menge Ameisensäure auffand, erschien es mir sehr wichtig, die Bildung dieser bisher leider gänzlich vernachlässigten Säure unter den Oxydationsprodukten des Urushiols nochmals nachzuprüfen.

35 g Urushiol-dimethyläther wurden in der gewöhnlichen Weise ozonisiert, das gebildete Ozonid durch Kochen mit Wasser zersetzt, die entstandene flüchtige Säure mit Wasserdampf verjagt, mit 0.5-*n*.Natronlauge neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Destillieren der wäßrigen Lösung fanden wir in dem Destillat (A) Acetaldehyd und in dem Rückstand (B) Ameisensäure. Nachdem der Rückstand (B) in dem Kolben angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt worden war, um die höheren Fettsäuren zu entfernen, wurde er, bis das Destillat nur noch schwach saure Reaktion zeigte, unter erneuertem Wasserzusatz destilliert. Das Destillat wurde mit Bleicarbonat gekocht und heiß filtriert. Aus dem eingeeengten Filtrat schied sich nach einiger Zeit Bleiformiat krystallinisch ab, das ca. 3.8 g wog.

0.3922 g Sbst.: 0.3972 g  $\text{PbSO}_4$ .

$\text{Pb}(\text{CHO}_2)_2$ . Ber. Pb 69.8. Gef. Pb 69.3.

Der auf Zusatz einer salzsauren Lösung des *p*-Nitrophenyl-hydrazins in dem Destillat (A) gebildete Niederschlag wurde aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Er schmolz bei 121–124° und erwies sich als noch etwas unreines Acetaldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrazon. Die Ausbeute an der gereinigten Substanz betrug 0.4 g.

<sup>1)</sup> Siehe S. 191, die IX. Mitteilung.



# V. Über das Vorkommen von Acetaldehyd unter den Oxydationsprodukten des Urushiols.

(Bearbeitet von Watanabe.)

Bisher haben wir dreimal Acetaldehyd in den Zersetzungsprodukten von Urushiol-Derivaten nachweisen können, nämlich bei Verarbeitung 1. von Dimethyl-urushiol-Ozonid, 2. von Diacetyl-urushiol-Ozonid und 3., wie eben beschrieben, wiederum von Dimethyl-urushiol-Ozonid. Es ist demgegenüber sehr merkwürdig, daß bei der Zersetzung der aus den Fraktionen Ic und II aus Urushiol-monomethyläther gebildeten Ozonide kein Acetaldehyd gefunden wurde. In allen drei Fällen, in welchen wir Acetaldehyd unter den Zersetzungsprodukten auffanden, war das Ausgangsmaterial nicht so sorgfältig fraktioniert worden wie bei dem Monomethyläther, und darin dürfte vielleicht die Ursache des unterschiedlichen Verhaltens zu suchen sein. Um über diesen Punkt Sicherheit zu erlangen, fraktionierten wir zuerst wiederholt den Dimethyläther des Urushiols, wie es früher mit seinem Monomethyläther gemacht worden war<sup>1)</sup>, und dann ozonisierten wir die höhere Fraktion Ic.

Im Folgenden geben wir eine Übersicht über den Verlauf des Fraktionierungsprozesses:

Erste Destillation: Ausgangsmaterial roher Urushiol-dimethyläther, 250 g.

Fraktionen . . .	I	II
Menge der Fraktion	180 g	68 g
Siedetemp. . . . .	204—210°	210—214°
Temp. des Bades . . .	235—238°	238—245°
Druck . . . . .	2 mm	2 mm

Zweite Destillation: Ausgangsmaterial Fraktion I der ersten Destillation.

Fraktionen . . . . .	Ia	Ib	Ic
Menge der Fraktion . .	48 g	68 g	50 g
Siedetemp. . . . .	200—220°	220—230°	230—232°
Temp. des Bades . . .	245—255°	255—260°	260—275°
Druck . . . . .	1.5 mm	1.5 mm	1.5 mm

Dritte Destillation: Ausgangsmaterial Fraktion Ia der zweiten Destillation.

Fraktionen . . . . .	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>
Menge der Fraktion . .	ca. 1 g	14 g	31 g
Siedetemp. . . . .	120—195°	195—212°	212—220°
Temp. des Bades . . .	213—233°	233—253°	253—262°
Druck . . . . .	1 mm	1 mm	1 mm

<sup>1)</sup> B. 53, 1910 [1920].

Das spezifische Gewicht und Refraktionsvermögen wurden bestimmt bei den Fraktionen:

	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	Ib	Ic	II
spez. Gew. <sup>25°</sup> <sub>40°</sub>	0.9369	0.9406	0.9411	0.9460	0.9465
n <sub>D</sub> <sup>25°</sup> . . . .	1.50746	1.51185	1.51271	1.51577	1.51792

Das aus 30 g der Fraktion Ic dargestellte Ozonid wurde mit 200 ccm kaltem Wasser eine Woche geschüttelt und die von dem größtenteils noch unzersetzt gebliebenen Ozonid abgetrennte wäßrige Lösung dann in einem mit Rückfluß versehenen Kolben im Wasserstoff-Strom auf dem Wasserbade erwärmt. Die entwickelte Kohlensäure wurde in Barytwasser von bekannter Konzentration aufgenommen, aber die titrimetrisch bestimmte Menge dieser Säure betrug nur ca. 0.085 g. Die wäßrige Lösung wurde dann destilliert und das Destillat nach dem Neutralisieren und Ausäthern nochmals destilliert. Auf Zusatz einer Lösung von salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin zum zweiten Destillat bildete sich sehr wenig Niederschlag. Weil auch andere Zersetzungsprodukte ebenfalls nur in geringer Menge vorhanden waren, ließ sich daraus erkennen, daß dieses Ozonid gegen kaltes Wasser ziemlich beständig ist. Deshalb wurde es mit Wasser erwärmt. Die dabei entwickelte Kohlensäure wog nur ca. 0.141 g, und die Menge des in Wasser löslichen, flüchtigen Aldehyds, der genau in oben angegebener Weise isoliert wurde, war ebenfalls gering, denn es bildete sich daraus nur sehr wenig *p*-Nitrophenyl-hydrazon. Dieses Hydrazon wurde mit dem vorher erhaltenen vereinigt und durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther gereinigt. Es schmolz dann bei 180–181° und zeigte beim Mischen mit Formaldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrazon keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Wir konnten demnach durch diese Beobachtungen bestätigen, daß Urushiol ein Gemisch von einander ähnlich konstituierten Substanzen ist, die sich durch Fraktionieren nur schwer voneinander trennen lassen, wobei sich der bei der Oxydation Acetaldehyd liefernde Bestandteil in den niedriger siedenden Fraktionen ansammelt.

## VI. Über Urusen.

(Bearbeitet von Takayama.)

Beim Fraktionieren einer größeren Menge von Urushiol-monomethyl- und -dimethyläther machte sich in der niedrigst siedenden Fraktion immer ein eigentümlicher, etwas an frische Lackwaren erinnernder Geruch bemerkbar. Wir sammelten etwa 2.5 g dieser ersten Fraktion (Sdp. 70–120° bei 0.4–0.8 mm Druck) bei dem aus 900 g Urushiol dargestellten Dimethyläther auf. Diese Substanz wurde dann unter 15 mm Druck fraktioniert.

Sdp.	Menge des Destillats	Sdp.	Menge des Destillats
90—110°	0.15 g	130—137°	0.84 g
110—120°	0.30 »	über 137°	0.11 »
120—130°	0.44 »		

Alle Fraktionen absorbierten reichlich Brom. Mit der Fraktion 130—137° führten wir die Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung aus.

0.1145 g Sbst.: 0.3647 g CO<sub>2</sub>, 0.1230 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 86.86, H 12.03.

Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch in Benzol-Lösung):

0.2359 g Sbst. in 15.65 g Benzol: 0.365° Δt. — 0.3091 g Sbst. in 15.65 g Benzol: 0.489° Δt.

Gef. Mol.-Gew. 207, 202.

Ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung C<sub>14</sub>H<sub>28</sub> oder C<sub>15</sub>H<sub>30</sub> muß die folgenden Werte zeigen:

C 85.63, H 14.37, Mol.-Gew. 196 bzw. 210.

Die hier aufgefundene Substanz ist also noch stärker ungesättigt und könnte vielleicht ein Gemisch von C<sub>15</sub>H<sub>28</sub> und C<sub>15</sub>H<sub>26</sub> sein. Wir halten die Präexistenz einer solchen Verbindung, die wir Urusen nennen wollen, im Urushiol für sehr wahrscheinlich, aber die Möglichkeit einer erst späteren Bildung dieser Substanz durch partielle Zersetzung bei der Vakuum-Destillation des Urushiol-Derivates ist auch nicht ganz ausgeschlossen.

## VII. Die Brom-Addition des Urushiol-dimethyläthers.

(Bearbeitet von Okazaki.)

Urushiol-dimethyläther verbindet sich sehr leicht mit Brom und liefert eine dickes, öliges Brom-Additionsprodukt, das weder kristallisiert, noch sich ohne Zersetzung destillieren läßt. Von den mehrmals ausgeführten Versuchen seien hier zwei zitiert:

I. In eine mit Eis gekühlte Lösung von 9.85 g Urushiol-dimethyläther in 98 ccm Schwefelkohlenstoff wurde das in demselben Lösungsmittel gelöste Brom (24.5 g in 250 ccm) eingetropft, wobei bis ca. 50 ccm des letzteren sich sofort entfärbten. Bei weiterem Zusatz wurde die Entfärbung allmählich langsamer, und als 94.5 ccm der Bromlösung (entspr. 4 Atomen Brom) eingetropft waren, färbte sich das Gemisch rötlichbraun. Als über Nacht in der Eiskammer aufbewahrt wurde, hellte sich die Farbe zu gelb auf. Beim Waschen der Lösung mit Wasser reagierte die wäßrige Lösung stark sauer, und es erwies sich dann beim Titrieren, daß sie ca. 0.5 g Bromwasserstoff, die ca. 5.5% des zugesetzten Broms entsprechen, enthielt. Die Schwefelkohlenstoff-Lösung wurde weiterhin mit einer verd. Natrium-

bicarbonat-Lösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit der gleichen Menge absol. Alkohols dreimal geschüttelt. Der größte Teil blieb darin unlöslich zurück und bildete einen leicht braun gefärbten, dicken Sirup. Er wurde nach dem Trocknen über konz. Schwefelsäure im Vakuum analysiert (Dennstedtsche Methode).

II. Bei dem anderen Versuch wurde alles in gleicher Weise wie bei I. ausgeführt, nur mit dem Unterschied, daß hier 10% Bromlösung mehr, als den vier Atomen Brom entsprechen, zugesetzt wurden, wobei die Bildung von ca. 7.5% Bromwasserstoff erfolgte.

I. 0.1771 g Sbst.; 0.2842 g  $\text{CO}_2$ , 0.0903 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0841 g Br. — II. 0.1277 g Sbst.; 0.1946 g  $\text{CO}_2$ , 0.0640 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0620 g Br.

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Br}_4$ . Ber. C 41.56, H 5.46, Br 48.16,  
Gef. I. » 43.76, II. 41.56, » 5.71, 5.61, » 47.49, 48.55.

Es ist sehr merkwürdig, daß das zweite Produkt genau mit der Zusammensetzung  $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Br}_4$  übereinstimmende Werte ergab; dies scheint aber nur ein Zufall zu sein, da das Produkt offenbar nicht einheitlich ist. Wegen Erkrankung des Experimentators mußten wir die genauere Untersuchung dieses Brom-Additionsproduktes vorläufig unterbrechen.

### 23. Riko Majima: Über den Hauptbestandteil des Japan-Lacks, IX. Mitteilung: Chemische Untersuchung der verschiedenen natürlichen Lackarten, die dem Japan-Lack nahe verwandt sind.

(Eingegangen am 14. November 1921.)

In fernen östlichen Ländern, wie China, Indochina, Siam und Burma, wachsen Lackbäume, und die ihnen entzapfte Lackflüssigkeit wird dort als Firnis im täglichen Leben verwertet. Wegen Mangels an genügenden Mengen selbstgewonnenen Lacks werden jährlich beträchtliche Mengen solchen fremden Lackes, besonders aus China, in Japan eingeführt. Da aber die Art dieser Bäume meist von der in Japan verschieden ist, scheint mir die Untersuchung der Hauptbestandteile solcher Lacke nicht nur wissenschaftlich sehr interessant, sondern auch vom industriellen Standpunkt aus wichtig zu sein. Daher begann ich, sobald die Natur des Japanlacks wenigstens in seinen wichtigsten Punkten klargestellt war, den natürlichen ausländischen Lack durch private Vermittlung zu sammeln. Die eingetroffenen Muster wurden nach der beim Japan-Lack bewährten Methode nacheinander untersucht.